

## Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen

5

### Beschreibung

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen durch katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff in verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in Gegenwart von suspendierten Platinträgerkatalysatoren in mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen.

Die kontinuierliche Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen durch katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Wasserstoff in verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure in Gegenwart eines suspendierten Edelmetallkatalysators ist ein bekanntes, großtechnisch angewendetes Verfahren, welches bereits in der Patentschrift DE 1 177 118 beschrieben ist. Danach werden üblicherweise eine wässrige Lösung von Mineralsäure, die den Katalysator suspendiert enthält, durch mehrere hintereinander geschaltete Reaktionsstufen (Kaskaden) geleitet, in jede Reaktionsstufe ein Gemisch aus Stickstoffmonoxid und Wasserstoff eingeleitet und der letzten Reaktionsstufe katalysatorhaltige Hydroxylammoniumsalzlösung entnommen.

30

Obwohl sich dieses Verfahren prinzipiell bewährt hat, besteht der Bedarf, die Kapazität bestehender Anlagen weiter zu steigern und den Nachteil der Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie Distickstoffmonoxid, Stickstoff und Ammoniumsalze, die zu einer Verminderung der Ausbeute an Hydroxylammoniumsalz führt, zu minimieren. Auch führt dies im Fal-

35

le hoher Distickstoffmonoxid-Konzentrationen zu explosiblen Gemischen. In diesem Zusammenhang wirkt sich auch die Ausbildung von Schaum auf der Oberfläche des Reaktionsgemisches negativ aus.

5

Dementsprechend wurden bereits viele Untersuchungen zur Verbesserung des Verfahrens durchgeführt. So ist aus der Patentschrift DE 2 736 906 B1 ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen bekannt, mit dem es gelingt, durch Erhöhung der Menge an Platin-Graphit-Trägerkatalysator die Geschwindigkeit der Reduktionsreaktion so zu beschleunigen, dass dadurch wesentlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten (d.h. größere Durchsätze), bezogen auf Stickstoffmonoxid, erzielt werden, zu erreichen.

15

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht jedoch darin, dass mit einem Anstieg der Verluste an Platin zu rechnen ist. Außerdem sind der Mengenerhöhung an Katalysator durch die erforderliche Fließfähigkeit und Filtrierbarkeit der Suspension Grenzen gesetzt.

20

Entsprechend der Patentschrift DE 3 713 733 ist ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen bekannt, mit dem die Bildung von Nebenprodukten weitgehend dadurch unterdrückt wird, dass man mit Schwefel und zusätzlich mit Selen partiell vergiftete Platin-Trägerkatalysatoren verwendet, wobei die Fällung von metallischem Platin aus wässrigen Platinlösungen auf Träger durch Reduktionsmittel in Gegenwart von organischen Chelatbildnern erfolgt.

30

Nachteilig ist hierbei die unvermeidbar hohe Komplizierung der Katalysatorherstellung.

35

Aus der Patentschrift DE 3 130 305 A1 ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen bekannt, in dem man die Schaumbildung auf der Oberfläche des Reaktionsgemisches durch entsprechende Begrenzung des Fein-

kornanteils des Platinträgerkatalysators oder durch Besprühen der Oberfläche des Reaktionsgemisches mit Reaktionsgemisch und/oder frisch zugeführter Mineralsäure bzw. durch Zusatz schaumhemmender Verbindungen vermeidet oder zumindest wesentlich unterdrückt.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass sich im Verlauf der Einsatzdauer des Katalysators relativ schnell ein gegenüber dem Grenzwert zu hoher Feinkornanteil einstellt bzw. hohe technische Aufwendungen für das Besprühen der Oberfläche des Reaktionsgemisches erforderlich sind. Außerdem muss in vielen Fällen ein Zusatz von schaumhemmenden Fremdstoffen aus Gründen der Prozessstabilität und Produktqualität bei der Weiterverarbeitung der Hydroxylammoniumsalze, z. B. in der Caprolactamerzeugung, ausgeschlossen werden.

Einen bedeutenden Stellenwert bei den Untersuchungen zur Kapazitätssteigerung durch eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit und zur Erhöhung der Selektivität des Umsatzes zu Hydroxylammoniumsalzen, das heißt zur weitgehenden Unterdrückung der Nebenproduktbildung, hat das Regime der Zufuhr der Mineralsäure eingenommen, wofür mehrere Varianten entwickelt wurden.

So beschreibt die Patentschrift DE 3 107 702 ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen, in welchem für die letzte Reaktionsstufe ein definierter pH-Wert festgelegt ist und dessen Messwert den Zufluss an frischer wässriger Mineralsäure in die erste Reaktionsstufe steuert. Auf diese Weise werden die Bildung explosiver Abgasgemische und in der letzten Reaktionsstufe eine vermehrte Bildung von Nebenprodukten vermieden.

In einem weiteren, in der Patentschrift DE 4 132 800 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat wird die Zufuhr an Schwefelsäure geteilt, und zwar

vorteilhaft in der Weise, dass in die erste Reaktionsstufe verdünnte Schwefelsäure und in eine oder mehrere der nachfolgenden Stufen konzentriertere Schwefelsäure eingespeist wird, wobei man den Gehalt an freier Schwefelsäure in der letzten Reaktionsstufe stark absinken lässt.

In der gleichen Richtung ist mit der Patentschrift DE 10062325 ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen bekannt, gemäß dem man den Zufluss an verdünnter wässriger Lösung von Mineralsäure vor dem Zufluss in die mehreren hintereinander geschalteten Reaktionsstufen in mindestens zwei Teilströme teilt und dabei den Zufluss mittels des pH-Wertes der vorzugsweise letzten Reaktionsstufe steuert, in die der zweite Teilstrom an Säure eingespeist wird.

Die drei genannten, die Säurezufuhr betreffenden patentierten Verfahren sind trotz bestehender Vorteile unbefriedigend, weil sie mit einer Komplizierung der Anlagentechnik verbunden sind und im Falle der Verwendung des gemessenen pH-Wertes als Steuergröße auch zur Beeinträchtigung der Prozessstabilität neigen.

Es war deshalb die technische Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen bereitzustellen, bei dem auf technisch einfache Weise eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit erzielt wird und die genannten Nachteile, insbesondere zur Sicherheit, vermieden werden.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen durch Umsetzung von Wasserstoff mit Stickoxyd (NO) mit einem molaren Überschuss an Wasserstoff in einem wässrigen Medium aus starken Mineralsäuren in Gegenwart eines auf einem Träger auf Kohlenstoffbasis suspendierten Edelmetallkatalysators bei Überdruck bis zu 10 bar und Temperaturen bis 80 °C, wobei das enthal-

tende Hydroxylammoniumsalz laufend vom Reaktor abgezogen wird, in einem Rührreaktor mit einer Rührwelle und daran über eine Nabe und Tragfläche oder -stützen befestigten Rührblättern, bei dem erfindungsgemäß

- 5 - im unteren Teil des Rührreaktors ein Gaseintritts- und -verteilersystem angeordnet ist,
- sich unmittelbar darüber ein Scheibenrührer befindet, bei dem sich um die Nabe mit Tragfläche oder -stützen abgewinkelte, konkav gewölbte und schräg gestellte
- 10 Rührblätter befinden, die mit ihren Winkeln oder konkaven Seiten in Bewegungsrichtung (d.h. sich mit ihrer konkaven Seite gegen die Flüssigkeit bewegen) rotieren, und
- am oberen Teil des Rührreaktors auf der Rührwelle ein
- 15 zweiflügliger Blattrührer angeordnet ist mit versetzt angeordneten Einzelblättern in Form von Lamellen im Winkel von 0 bis 30 ° zur Flügelachse, die bei ihrer Rotation die Reaktorhaube ständig benetzen.

- 20 Für die Reaktion wird insbesondere als starke Mineralsäure Schwefelsäure eingesetzt und damit Hydroxylammoniumsulfat gewonnen. In der Regel wird aus Gründen der Reaktivität und der Korrosion vorzugsweise 4 bis 5 normale wässrige Schwefelsäure eingesetzt, deren Konzentration über die Reaktionsstufen hinweg abfällt.
- 25

Die Reaktion führt man unter Kühlung des Reaktionsmediums zweckmäßigerweise bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 80 °C, besonders vorteilhaft von 40 bis 60 °C, durch.

30

Im allgemeinen werden Wasserstoff und Stickstoffmonoxid in den einzelnen Reaktionsstufen im molaren Verhältnis von 1,9 bis 2,0 zu 1,0 eingesetzt.

- 35 Die Reaktion führt man unter erhöhtem Druck im Bereich von 1,0 bis 10 bara durch, wobei man bereits gute Ergebnisse im Bereich von 3,0 bis 5,0 bara erzielt.

- Als Katalysator für die Reduktion des Stickstoffmonoxids verwendet man Platin, das vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Masse-% auf Graphit aufgetragen ist, der mit
- 5 einem mittleren Durchmesser von 30 bis 80  $\mu\text{m}$  zum Einsatz kommt. Dieser geträgerte Katalysator wird in der wässrigen Schwefelsäure in fein verteilter suspendierter Form in einer Konzentration im Bereich von 7 bis 50 g/l angewendet.
- 10 Aus der letzten der hintereinander geschalteten Reaktionsstufen wird das den suspendierten Katalysator enthaltende Reaktionsgemisch abgezogen, das eine Konzentration an Hydroxylammoniumsulfat von 280 bis 300 g/l (24 - 25,5 Ma.-%) besitzt.
- 15 Zweckmäßig wird ein ringförmiges Gaseintritts- und Verteilersystem eingesetzt.
- Erfindungsgemäß wird das aus Stickstoffmonoxid und Wasserstoff bestehende Gasgemisch in der Weise in die wässrige, den suspendierten Platinträgerkatalysator enthaltende Schwefelsäure eingeleitet, dass die Gasblasen aus dem angewendeten ringförmigen Gaseintritts- und Verteilersystem feinverteilt (mittlerer Gasblasendurchmesser 5 - 6 mm) mit
- 20 einer Geschwindigkeit von 7 bis 30 m/sec austreten. Im Strömungsfeld des Idealerweise unmittelbar darüber angeordneten Rührers zerfällt der Gasstrahl innerhalb der Flüssigkeit in kleine Blasen mit großer Phasengrenzfläche, was die Grundlage für einen besseren Stoffübergang bildet.
- 25
- 30 Der modifizierte Scheibenrührer (Fig. 2) am unteren Ende der speziellen Rührvorrichtung ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass auf der rotierenden Scheibe gleichmäßig vorzugsweise 6 konkav gewölbte, an ihren Enden angewinkelte Rührblätter (Halbrohre) befestigt sind mit einer relativen Blattbreite der Einzelblätter im Verhältnis zum Rührer von 0,2 bis 0,3 ( $b_1$ :  $d_2$  in Fig. 1). Der relative
- 35

Rührerdurchmesser liegt im Bereich von 0,3 bis 0,4, bezogen auf den Reaktordurchmesser ( $d_2 : d_1$  in Fig. 1).

Um eine bessere Durchmischung zu erreichen, werden im Reaktor (Fig. 1) Wandstrombrecher angeordnet.

Erfindungsgemäß besteht der zweiflüglige Blattrührer (Fig. 3) im oberen Teil der speziellen Rührvorrichtung aus mehreren versetzt angeordneten Einzelblättern in Lamellenform in Winkeln von 0 bis  $30^\circ$  zur Flügelachse, mit einer Blatthöhe der Einzelblätter von 0,2 bis 0,5 im Verhältnis zum Blattdurchmesser ( $h_4 : d_3$  in Fig. 1) und einem relativen Rührerdurchmesser von 0,3 bis 0,4, bezogen auf den Reaktordurchmesser ( $d_3 : d_1$  in Fig. 1).

Die Einzelblätter werden lamellenartig mit den Trag- bzw. Versteifungsrippen verschweißt.

Die spezielle Rührvorrichtung wird erfindungsgemäß mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 80 bis 240 U/min betrieben. Die Umfangsgeschwindigkeiten liegen dabei im Bereich von 5 - 15 m/sec.

Der erfindungsgemäß einzusetzende Rührreaktor (Fig. 1) mit seinen beiden Rührern wird beispielhaft in den Figuren 1 bis 3 dargestellt. Diese Rührvorrichtung besteht aus einer zentralen zylindrischen Rührerwelle, an deren unterem Ende ein modifizierter hochwirksamer Scheibenrührer angebracht ist. Auf der rotierenden Scheibe sind entgegen der Rührrichtung gewölbte, an ihren Enden angewinkelte Rührblätter befestigt. Der obere Teil der Rührerwelle ist mit einem Blattrührer gekoppelt, der aus mehreren versetzt angeordneten Einzelblättern mit unterschiedlichen Anstellwinkeln besteht.

Bis zu 6 Stromstörer bzw. Wandstrombrecher sind installiert, um einen ausreichend hohen Bewehrungsgrad des Reak-

tors zu gewährleisten. Innen- und außenliegende Kühlschlangen sorgen für eine Temperierung des Prozesses.

Es bedeuten:

5

**Fig. 1 Rührreaktor**

1. Rührerwelle	d1 Durchmesser Rührkessel
2. Scheibenrührer (unterer Rührer)	d2 Durchmesser unterer Rührer
3. Blattrührer (oberer Rührer)	d3 Durchmesser oberer Rührer
4. Zulauf mit Verteilereinrichtung	h1 Füllstandshöhe Reaktor
5. Wandstrombrecher	h3 Einbauhöhe unterer Rührer
6. Stutzen für Säureeinlauf	h4 Blatthöhe oberer Rührer
7. Stutzen für Produktablauf	b1 Blattbreite unterer Rührer
8. Abgasaustritt	
9. Wendelrohrwärmeüberträger	
10. Mantelwärmeüberträger	

10 **Fig. 2 Scheibenrührer**

1	Rührerwelle
1	Rührblätter
2	Tragfläche
15	3 Rührerflansch

**Fig. 3 Blattrührer**

1	Rührerwelle
20	4 Flügel



- 5     Flügelachse
- 6     Einzelblätter
- 7     Winkel zwischen Einzelblättern und Flügelachse
- 8     Trag- bzw. Versteifungsbleche
- 5 9     Klemmnabe
- 10  10    Schraubverbindung

Erläuterungen zu den Fig. 1 bis 3

10    Fig. 1

Auf dem Bild ist der Rührreaktor mit seinen wesentlichen Bestandteilen dargestellt. Über die von oben geführte Rührerwelle (1) wird die für die Vermischung des Reaktorin-

15    halts notwendige Energie von der Motor/Getriebe-Einheit übertragen. Dabei findet der lokale Energieeintrag sowohl am Scheibenrührer (2) als auch an einem Blattrührer (3) statt. Die übliche Einbauhöhe  $h_3 : d_1$  beträgt 0,19. Zur Vermeidung einer Trombenbildung und damit zur Gewährleistung des not-

20    wendigen Bewehrungs-grades dienen bis zu 6 Wandstrombrecher (5). Säurezu- und Produktablauf geschehen über seitlich im unteren Reaktorbereich angebrachte Stutzen (6, 7). Die Gaszufuhr erfolgt über eine externe Verteilereinrichtung (4) in einen Bereich hoher

25

Energiedichte, um möglichst kleine Blasengrößen zu erzielen. Das Abgas tritt über eine Vorrichtung mit Flüssigkeitsabscheider an der Reaktorhaube aus, was auf der Zeichnung nur angedeutet ist (8).

30

Für die Kühlung des exothermen Prozesses sorgen 3 separat gespeiste Wendelrohr-wärmeüberträger (9) im Innern als auch ein Mantelwärmeüberträger (10) mit aufgeschweißten Halbrohren im Außenbereich des Reaktors.

35

**Fig. 2** (oben Vorderansicht, unten Draufsicht)

Aus der Zeichnung ist die Ausführung des eingesetzten 6-  
 5 blättrigen Scheibenrührers ersichtlich. Die konkav entgegen  
 der Drehrichtung gebogenen Rührblätter bzw. Halbrohre (11)  
 sind auf einer Tragfläche befestigt und an den Blattkanten  
 nach außen abgewinkelt. Für eine individuelle Justierung  
 der Einbauhöhe des Rührers ist der Rührerflansch (12) mit  
 10 der Welle (1) verschraubt.

**Fig. 3** (oben Vorderansicht, unten Draufsicht)

Fig. 3 zeigt den Blattrührer, der zur Flüssigkeitsbenetzung  
 15 der Reaktorhaube sowie zur Unterdrückung der Schaumbildung  
 dient. Dieser besteht aus 2 Flügeln (14), die zum Flüssig-  
 keitsspiegel in einem Winkel von 45 bis 90, vorteilhaft 90  
 °, angestellt sind. Jeder Flügel besteht aus versetzt ange-  
 ordneten Einzelblättern in Form von Lamellen (16), die zur  
 20 Flügelachse (15) in Winkeln (17) von 0 bis 30, vorzugsweise  
 14 bis 24 °, geneigt sind. Zur Stabilisierung der Konstruk-  
 tion dienen Trag- bzw. Versteifungsbleche (18). Durch die  
 Ausführung als geschraubte Klemmnabe (19, 20) ist eine in-  
 dividuelle Justierung der Einbauhöhe auf der Welle (1) ge-  
 25 geben.

Charakteristische, die Rührer kennzeichnende spezifische  
 Abmaße sind:

30 unterer Rührer (Scheibenrührer)

relative Blattbreite	$b1/d2$	0,23
relativer Rührerdurchmesser	$d2/d1$	0,33
relative Einbauhöhe	$h3/d2$	0,58

35 oberer Rührer (Blattrührer)

relative Blatthöhe	$h4/d3$	0,34
relativer Rührerdurchmesser	$d3/d1$	0,36

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die Reduktionsreaktion durch die Wirkung der speziellen Rühr-  
5 vorrichtung überraschenderweise mit ungewöhnlich hoher Geschwindigkeit verläuft und dadurch ohne Vergrößerung des Reaktorraumes ein erhöhter Durchsatz erzielt wird. Dieses Ergebnis resultiert insbesondere aus der besonderen konstruktiven Gestaltung des modifizierten Scheibenrührers,  
10 mit dem es gelingt, das aus einem unmittelbar unterhalb dieses Scheibenrührers angebrachten ringförmigen Gaseintritts- und Verteilersystem eingeleitete, aus Stickstoffmonoxid und Wasserstoff bestehende Gasgemisch in der wässrigen, suspendierten Platinträgerkatalysator enthaltenden  
15 Schwefelsäure im Vergleich zu anderen Rührertypen extrem fein zu dispergieren, eine vollständige Gasblasenverteilung und eine hohe Gasblasenrezirkulation zu erreichen. Der infolgedessen stark verbesserte Stofftransport beeinflusst in unerwartet hohem Maße die auf der Oberfläche des Katalysators ablaufenden Prozesse.  
20

Die durch den Scheibenrührer bewirkten vorteilhaften Reaktionsbedingungen führen außerdem zu einer wesentlichen Verringerung des Stickstoffmonoxidgehaltes im Abgas der Rühr-  
25 reaktoren und tragen damit neben der Emissionssenkung zu einer verbesserten NO-Ausbeute der Gesamtanlage bei.

Durch die besondere Blattform des modifizierten Scheibenrührers besteht weiterhin der Vorteil, dass der Einfluss  
30 der Begasung auf den Leistungsbeiwert äußerst gering ist und der Rührer hierdurch eine hohe mechanische Stabilität erreicht bezüglich hydraulischer Radialkräfte. Die hohe mechanische Stabilität ermöglicht eine hohe Betriebssicherheit und damit lange Betriebslaufzeiten, da die verwendeten  
35 Gleitringdichtungen weniger stark radial beansprucht werden.

Im direkten Vergleich zum klassischen Scheibenrührer kann ein größerer Rührerdurchmesser verwendet werden mit dadurch verbesserten Möglichkeiten der Gasdispergierung bei gleicher installierter Leistung.

5

Das vorteilhafte Ergebnis wird aber auch durch den speziellen Blattrührer am oberen Teil der Rührerwelle erreicht, weil erfindungsgemäß auf einfache Weise die aus Gründen der Betriebssicherheit (Vermeiden der Bildung trockener Katalysatornester wegen Katalysierung der exothermen Reaktion von NO mit  $H_2$  zu  $NH_3$ ) und der Produktqualität ( $H_2$ -Korrosion am Stahl) unbedingt erforderliche Beaufschlagung der Reaktorhaube mit Flüssigkeit auch im Falle von Füllstandsschwankungen im Reaktor gewährleistet wird. Außerdem gelingt es durch die spezielle Bauart des Rührers, die Schaumbildung ohne Oberflächenberieselung oder Zusätze an Fremdstoffen wirksam zu unterdrücken.

Entsprechend der aufgrund des Reaktionsgleichgewichts innerhalb einer Kaskade aus mehreren Reaktoren abnehmenden Triebkraft des Umsatzes kommt es besonders auf die Ausstattung der ersten Reaktoren mit den erfindungsgemäß gestalteten Scheibenrührern an, damit der durch Diffusion bewirkte Reaktionswiderstand verringert wird.

25

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Hydroxylammoniumsulfat ist für die Herstellung von Cyclohexanonoxim, einem Ausgangsprodukt für die Erzeugung von Caprolactam geeignet.

30

Das Verfahren gemäß der Erfindung sei an folgendem Beispiel veranschaulicht.

In die aus 5 Reaktoren (Flüssigvolumen  $38\text{ m}^3$ ) bestehende Kaskade werden effektiv  $17\text{ m}^3/\text{h}$  einer 4,4 normalen Schwefelsäure zugespeist. Die Drehzahl der Rührerwelle beträgt  $160\text{ min}^{-1}$ . Das gestuft auf die Reaktoren verteilte NO- $H_2$ -

Gemisch mit ca. 32 Vol.-% NO reagiert am Katalysator zu  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ .  $\text{NH}_2\text{OH}$  und  $\text{NH}_3$  werden an Schwefelsäure gebunden. Der Prozess findet statt bei 43 °C und einem Abgasdruck von 3,3 bara bis zu einer Restkonzentration Schwefelsäure in Höhe von 0,2 bis 0,4 n. Die Endkonzentrationen des Hydroxylammoniumsulfats und Ammoniumsulfats liegen bei 280 bis 300 g/l und 7 bis 20 g/l. Die Gaszufuhr wird so gesteuert, dass der NO-Anteil im Abgas 5 bis 6 Vol.-% beträgt mit einem  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt von 4 bis 5 Vol.-%. Mit dieser Konfiguration werden HAS-Ausbeuten von 27 bis 28 kg HAS/m<sup>3</sup> Reaktionsvolumen erreicht.

Werden 2 der 5 Reaktoren mit modifizierten Begasungsrührern der beschriebenen Art ausgerüstet, sinkt der NO-Anteil im Abgas dieser Reaktoren von 4,6 auf 3,1 Vol.-%. Der verbesserte NO-Umsatz kann dann genutzt werden für eine Erhöhung der Säurespeisung auf effektiv 18 m<sup>3</sup>/h, was einer Ausbeute von mindestens 29 kg HAS/m<sup>3</sup> Reaktionsvolumen entspricht. Dabei bleibt der Anteil des Ammoniumsulfates unverändert niedrig.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen  
5 durch Umsetzung von Wasserstoff mit Stickoxyd (NO) mit einem molaren Überschuss an Wasserstoff in einem wässrigen Medium aus starken Mineralsäuren in Gegenwart eines auf einem Träger auf Kohlenstoffbasis suspendierten Edelmetallkatalysators bei Überdruck bis zu 10 bar und  
10 Temperaturen bis 80 °C, wobei das enthaltende Hydroxylammoniumsalz laufend vom Reaktor abgezogen wird, in einem Rührreaktor mit einer Rührwelle und daran über eine Nabe und Tragfläche oder -stützen befestigten Rührblättern, dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 - im unteren Teil des Rührreaktors ein Gaseintritts- und -verteilersystem angeordnet ist,
  - sich unmittelbar darüber ein Scheibenrührer befindet, bei dem sich um die Nabe mit Tragfläche oder -stützen abgewinkelte, konkav gewölbte und schräg gestellte  
20 Rührblätter befinden, die mit ihren Winkeln oder konkaven Seiten in Bewegungsrichtung rotieren, und
  - am oberen Teil des Rührreaktors auf der Rührwelle ein zweiflügeliger Blattrührer angeordnet ist mit versetzt angeordneten Einzelblättern in Lamellenform in Winkeln  
25 von 0 bis 30 ° zur Flügelachse, die bei ihrer Rotation die Reaktorhaube ständig benetzen.
2. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als starke  
30 Mineralsäure Schwefelsäure in einer Konzentration von 4 bis 5 normal eingesetzt und Hydroxylammoniumsulfat gewonnen wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
35 Wasserstoff und NO im molaren Verhältnis von 1,9 bis 2,0 zu 1,0 eingesetzt werden.

4. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der suspen-dierte Katalysator  
5 (einschl. Träger) in Konzentrationen von 7 bis 50 g/l Flüssigkeitssuspension und mit einem mittleren Durchmesser von 30 bis 80  $\mu\text{m}$  verwendet wird.
5. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Edelmetallkatalysator Platin  
10 in einer Konzentration von 0,1 bis 0,5 Masse%, bezogen auf den Kohlenstoffträger, eingesetzt wird.
6. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase aus dem ringförmigen Gas-  
15 eintritts- und Verteilersystem mit einem Gasblasen-durchmesser von durchschnittlich 5 mm bis 6 mm und ei-  
20 ner Gasgeschwindigkeit von 7 bis 30 m/sec austreten.
7. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass an der rotierenden Nabe des Schei-  
25 benrührers gleichmäßig 6 konkav gewölbte Rührblätter befestigt sind.
8. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im Rührreaktor Wandstrombrecher  
30 angeordnet sind.
9. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der zweiflügelige Blattrührer im  
35 oberen Teil des Rührreaktors mit einem Anstellwinkel von 45 bis 90 °, bezogen auf die Flüssigkeitsoberfläche

im Reaktor angeordnet ist, aus versetzt angeordneten Einzelblättern in Form von Lamellen besteht und einen Rührerdurchmesser von 0,3 bis 0,4 im Verhältnis zum Reaktordurchmesser hat.

5

10. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Blattrührer die Blatthöhe der Einzelblätter 0,2 bis 0,5 im Verhältnis zum Durchmesser des Blattrührers beträgt.

10

11. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Scheibenrührer im unteren Teil des Reaktors mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 bis 15 m/sec betrieben wird.

15



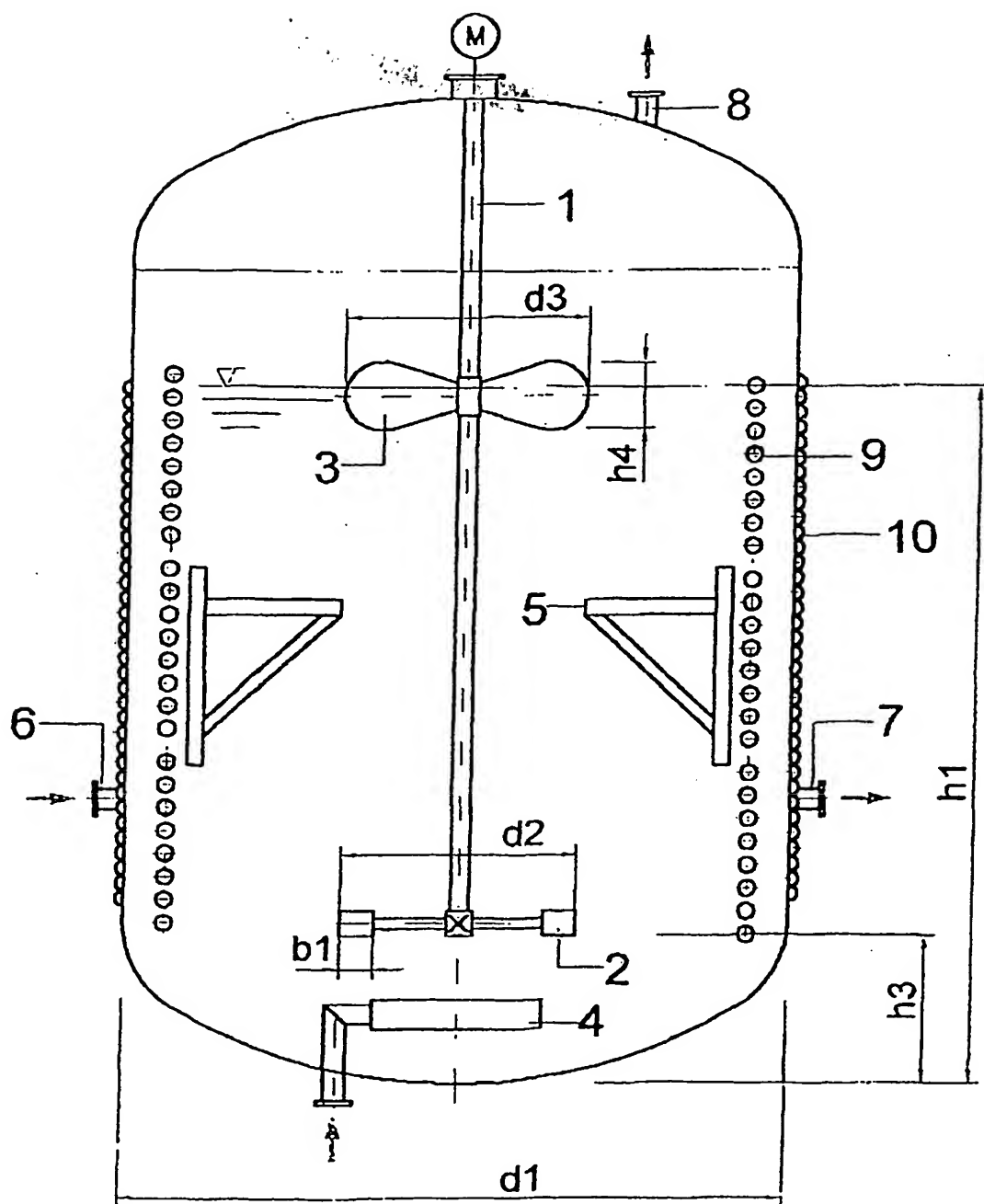


FIG.1

**THIS PAGE BLANK (USP10)**

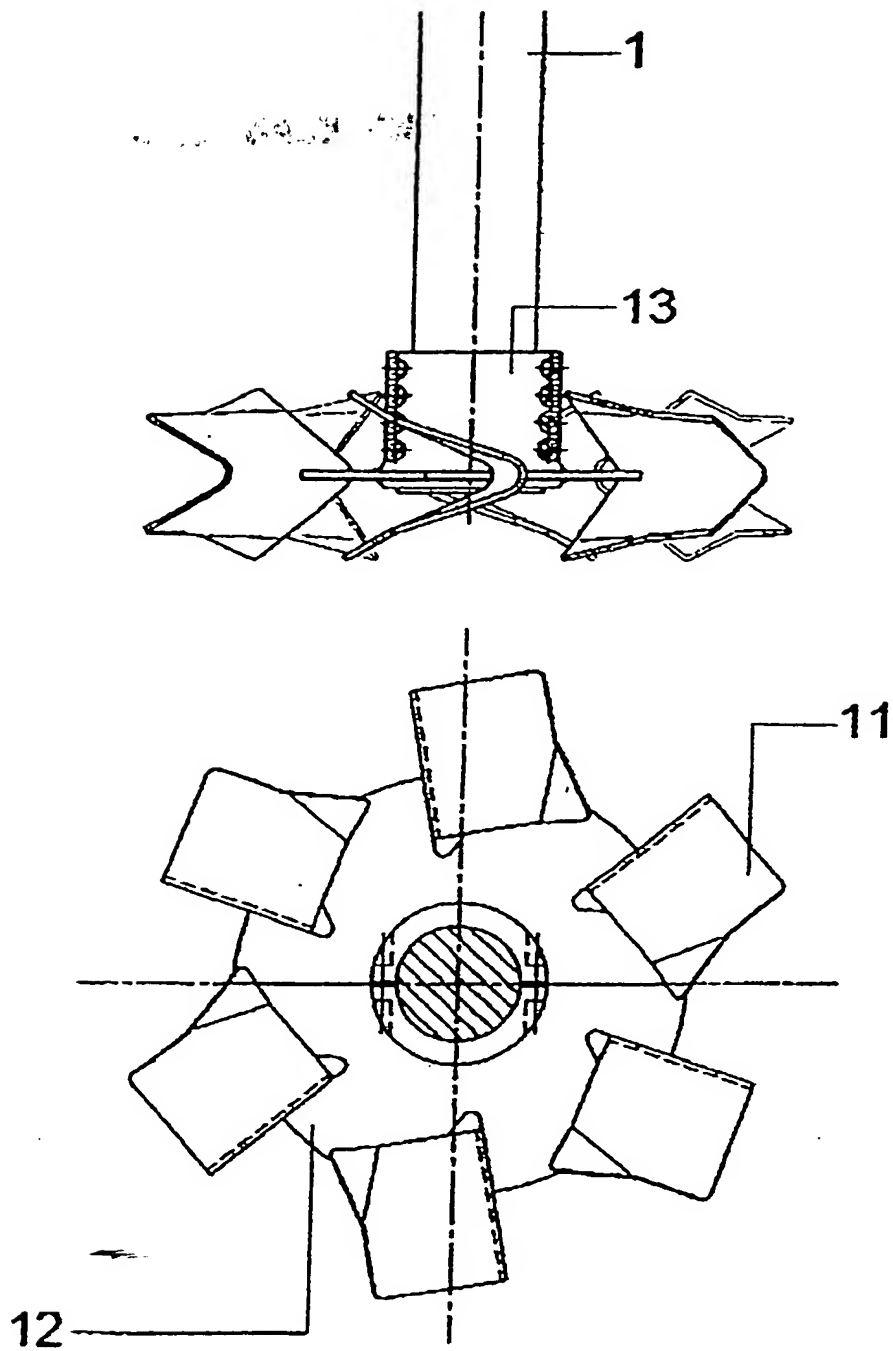


FIG. 2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

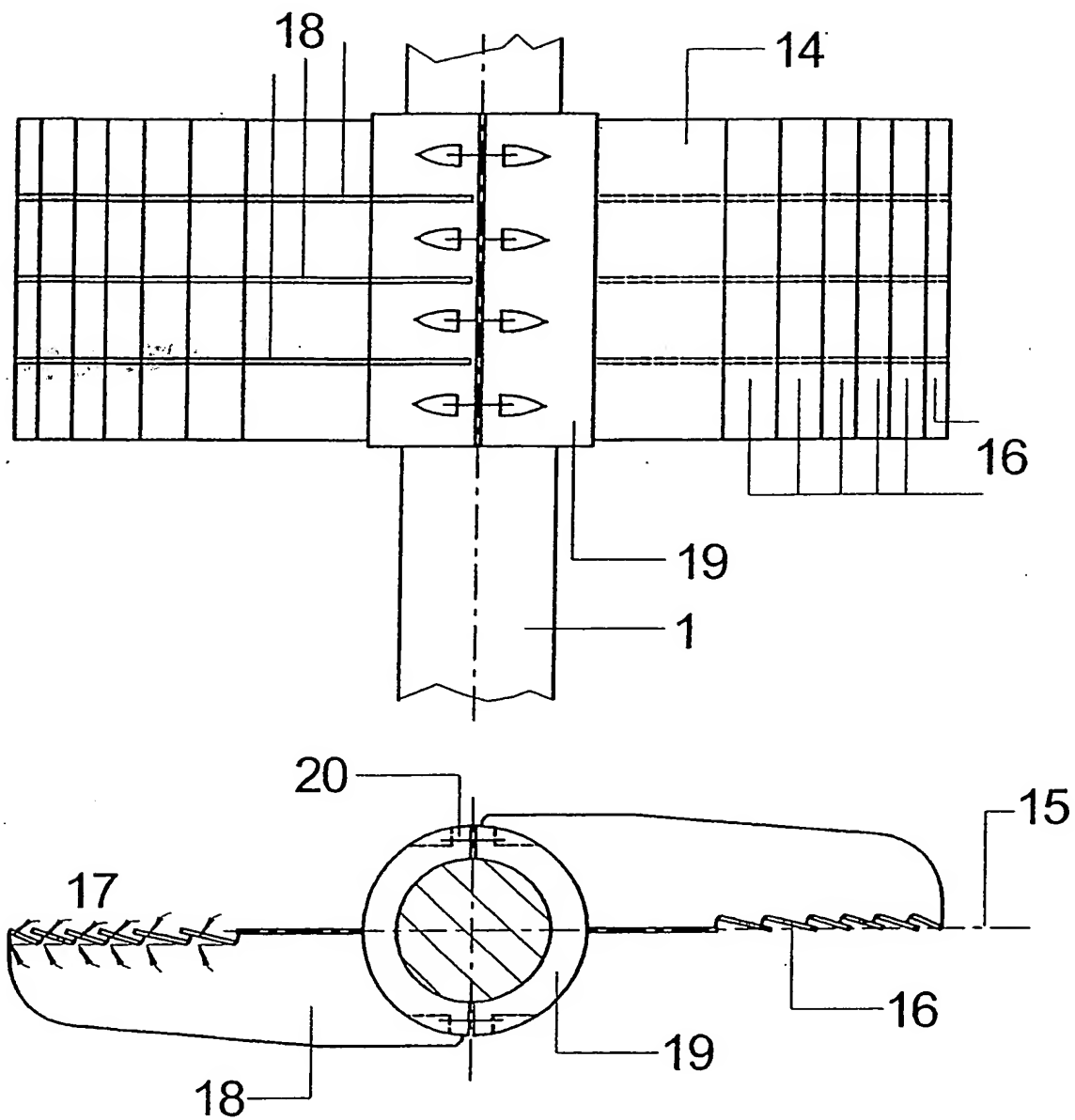


FIG. 3

**THIS PAGE BLANK (USP)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/DE2004/001726

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C01B21/14 B01F3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 31 30 305 A (BASF AG) 17 February 1983 (1983-02-17) cited in the application page 2, line 26 - page 5, line 10; example 1	1-10
A	US 3 855 404 A (ROTARU C) 17 December 1974 (1974-12-17) example 2	1-10
A	EP 0 234 768 A (ICI PLC) 2 September 1987 (1987-09-02) claims 1-10; figures 1,2	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 2004

Date of mailing of the international search report

13/12/2004

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/001726

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3130305	A	17-02-1983	DE 3130305 A1	17-02-1983
			CA 1203072 A1	15-04-1986
			DE 3260249 D1	19-07-1984
			EP 0071097 A1	09-02-1983
			JP 1762719 C	28-05-1993
			JP 3062644 B	26-09-1991
			JP 58038236 A	05-03-1983
			US 4457906 A	03-07-1984
US 3855404	A	17-12-1974	DE 2222100 A1	12-04-1973
			FR 2153392 A1	04-05-1973
			IT 959820 B	10-11-1973
EP 0234768	A	02-09-1987	AT 83169 T	15-12-1992
			AU 580702 B2	27-01-1989
			AU 6876487 A	20-08-1987
			CA 1257196 A1	11-07-1989
			DE 3782951 D1	21-01-1993
			DE 3782951 T2	08-07-1993
			EP 0234768 A2	02-09-1987
			ES 2037078 T3	16-06-1993
			HK 1001041 A1	22-05-1998
			IE 60597 B1	27-07-1994
			JP 62193635 A	25-08-1987
			NZ 219280 A	28-10-1988
			US 5198156 A	30-03-1993
			ZA 8700882 A	28-10-1987

AVAILABLE COPY



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B21/14 B01F3/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 31 30 305 A (BASF AG) 17. Februar 1983 (1983-02-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 26 - Seite 5, Zeile 10; Beispiel 1	1-10
A	US 3 855 404 A (ROTARU C) 17. Dezember 1974 (1974-12-17) Beispiel 2	1-10
A	EP 0 234 768 A (ICI PLC) 2. September 1987 (1987-09-02) Ansprüche 1-10; Abbildungen 1,2	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Werner, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/DE2004/001726

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3130305	A	17-02-1983	DE 3130305 A1 17-02-1983
		CA 1203072 A1 15-04-1986	
		DE 3260249 D1 19-07-1984	
		EP 0071097 A1 09-02-1983	
		JP 1762719 C 28-05-1993	
		JP 3062644 B 26-09-1991	
		JP 58038236 A 05-03-1983	
		US 4457906 A 03-07-1984	
US 3855404	A	17-12-1974	DE 2222100 A1 12-04-1973
			FR 2153392 A1 04-05-1973
			IT 959820 B 10-11-1973
EP 0234768	A	02-09-1987	AT 83169 T 15-12-1992
			AU 580702 B2 27-01-1989
			AU 6876487 A 20-08-1987
			CA 1257196 A1 11-07-1989
			DE 3782951 D1 21-01-1993
			DE 3782951 T2 08-07-1993
			EP 0234768 A2 02-09-1987
			ES 2037078 T3 16-06-1993
			HK 1001041 A1 22-05-1998
			IE 60597 B1 27-07-1994
			JP 62193635 A 25-08-1987
			NZ 219280 A 28-10-1988
			US 5198156 A 30-03-1993
			ZA 8700882 A 28-10-1987

BEST AVAILABLE COPY